

## LICENCE FONDAMENTALE

Module : Chimie Générale 2 - SMC2 - Élément : Thermochimie  
Travaux dirigés**I. Gaz parfait**

I.1 Déterminer les variables d'état d'un gaz parfait. Préciser alors les variables intensives et extensives.

I.2 Écrire l'équation d'état du gaz parfait issue de la loi de BOYLE-MARIOTTE et préciser l'unité de chaque variable.

I.3 Pour une mole de gaz parfait occupant un volume de 22,4 litres dans les conditions normales de pression ( $P = 1 \text{ atm}$ ) et à une température absolue 273 K, donner l'expression analytique de la constante des gaz parfaits  $R$  et déterminer ensuite sa valeur si elle est exprimée en :

$\text{atm.l.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ;  $\text{mmHg.l.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ;  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ou  $\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Rappels :  $1 \text{ atm} = 1,013.10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$  ;  $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ joule}$  et  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

\*\*\*\*\*

**Réponse****I-1.**

L'état d'un gaz est défini par les variables physique (volume (V), sa température (T), sa pression (P)) et variables chimiques (nombre de mole (n)).

- Grandeurs intensives : ce sont des grandeurs qui ne dépendent pas de la quantité de la matière. Pour le gaz parfait : T et P
- Grandeurs extensives : ce sont des grandeurs qui dépendent de la quantité de la matière. Pour notre gaz : n et V.

**I-2.** L'équation d'état issue de la loi des gaz parfaits de BOYLE – MARIOTTE est une équation mathématique qui lie les variables (P,V, T, n). L'expressio analytique s'écrit comme suit :

$$PV = nRT$$

N.B. que l'atmosphère est la pression exercée par une colonne de mercure de 76 cm de hauteur.

**I-3.** L'expression de la constante du gaz parfait s'écrit :

$$R = \frac{PV}{nT}$$

**I-3-a.** R en  $\text{atm.l.mole}^{-1} \text{K}^{-1}$

$$R = \frac{1 \text{ atm} . 22,4 \text{ L}}{1 \text{ mole} . 273 \text{ K}} = 0,082 \text{ atm . l.mole}^{-1} . \text{K}^{-1}$$

**I-2-b.** R en  $\text{atm.l.mole}^{-1} \text{K}^{-1}$

$$R = \frac{760 \text{ mmHg} \cdot 22,4 \text{ L}}{1 \text{ mole} \cdot 273 \text{ K}} = 62,36 \text{ mmHg} \cdot \text{l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

I-2-c. R en J. mole<sup>-1</sup> .K<sup>-1</sup>

$$R = \frac{1,013 \cdot 10^5 \cdot 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mole} \cdot 273 \text{ K}} = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

I-2-d. R en cal. mole<sup>-1</sup> .K<sup>-1</sup>

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

$$R = \frac{8,3}{4,18} = 1,99 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

\*\*\*\*\*

## II. Mélange des gaz parfaits (Loi de Dalton)

II.1 Écrire les différentes expressions analytiques de la pression totale d'un mélange de deux gaz parfaits.

II.2 Dans une enceinte de volume 2 litres, on introduit une masse de 60 g d'un mélange d'air à la température de 25°C. Le mélange contient un pourcentage massique de 80 % d'azote N<sub>2</sub> et 20 % d'oxygène O<sub>2</sub>. Nous précisons que la température de l'air diminue avec l'altitude : en moyenne de 6,5°C tous les 1000 m.

II.2.a Calculer la pression totale du mélange des gaz parfaits à une altitude de 2 km.

On cherche les masses de N<sub>2</sub> et de O<sub>2</sub>.

II.2.b Calculer la fraction molaire et la pression partielle de chaque gaz à cette altitude.

### Réponse

II-1. Les différentes expressions analytiques de la pression sont issues de la loi de DALTON :

$$P = \frac{nRT}{V}$$

$$P = P_{G1} + P_{G2}$$

II-2. On calcule la masse de chaque gaz à partir de son pourcentage massique selon la relation ci-dessous :

$$\% N_2 = \frac{m_{N_2}}{m_t} 100$$

$$\% O_2 = \frac{m_{O_2}}{m_t} 100$$

Donc m<sub>N2</sub> = 48 g et m<sub>O2</sub> = 12g pour une masse totale du mélange égale à 60 g.

On calcule ensuite les nombres de mole de N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et du mélange.

$$n_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{M_{N_2}} = \frac{48}{28} = 1,714 \text{ mol}$$

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{M_{O_2}} = \frac{12}{32} = 0,375 \text{ mol}$$

Et  $n_t = n_{N_2} + n_{O_2} = 1,714 + 0,375 = 2,089 \text{ mol}$

On sait que la température du mélange diminue avec l'altitude,  $V=2l$  et  $n_t=2,089 \text{ mol}$ . A 2Km ,  
 $T = 25^\circ\text{C} - 2\text{Km} \cdot 6,5^\circ\text{C} = 25 - 13 = 12^\circ\text{C} = 273\text{K} + 12^\circ\text{C} = 285 \text{ K}$

On calcule la pression du mélange par la relation ci-dessous:

$$P = \frac{nRT}{V}$$

A.N.

$$P = \frac{2,089 \text{ mole} \cdot 0,082 \text{ atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 285 \text{ K}}{2l} = 24,410 \text{ atm}$$

**II-2-b.** Par définition, la fraction molaire de  $N_2$  se calcule à partir de la relation ci-dessous :

$$x_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_t} = \frac{1,714}{2,089} = 0,821$$

$$x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_t} = \frac{0,375}{2,089} = 0,179$$

On utilise la relation de Dalton pour calculer la pression partielle de chaque gaz parfait :

$$P_{N_2} = x_{N_2} P = 0,821 \cdot 24,410 = 20,041 \text{ atm}$$

$$P_{O_2} = x_{O_2} P = 0,179 \cdot 24,410 = 4,369 \text{ atm}$$

\*\*\*\*\*

### III. Travail du chlore $Cl_2$ en compression

A la température ambiante de  $25^\circ\text{C}$ , une masse de 2 g de gaz parfait  $Cl_2$  subit une compression de 10 atm à 20 atm. Calculer pour une compression isotherme réversible et celle d'une compression adiabatique irréversibles :

III.1 La température finale du gaz.

III.2 Le travail exercé sur le gaz en compression.

Réponse

**III-1.** La température finale des deux types de transformation est égale à 298K car il s'agit d'une compression isotherme (T est constante) :  $T_1=T_2=298K$

**III-2-a.** Pour cette compression isotherme réversible, la température du gaz  $Cl_2$  est constante=298K, à chaque instant  $P_{\text{externe}} = P_{Cl_2}$  et  $P_1 V_1 = P_2 V_2 = n_{Cl_2} RT$

$$n_{Cl_2} = \frac{m_{Cl_2}}{M_{Cl_2}} = \frac{2 \text{ g}}{71 \text{ g} * \text{mol}^{-1}} = 0,028 \text{ mol}$$

**Transformation**

ETAT INITIAL-----> ETAT FINAL

$P_1=10 \text{ atm}$

$P_2=20 \text{ atm}$

$T_1=298K$

$T_2=T_1=298K$

$P_1 V_1 = n_{Cl_2} RT \Rightarrow V_1 = n_{Cl_2} RT / P_1 = 0,069 \text{ l}$

$P_2 V_2 = n_{Cl_2} RT \Rightarrow V_2 = n_{Cl_2} RT / P_2 = 0,034 \text{ l}$

Le travail mis en jeu pour cette compression isotherme réversible se calcul comme suit :

$P_{\text{externe}} = P_{\text{gaz}}$  à chaque instant t de la compression et  $P = nRT/V$

Donc :  $P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT$

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} P_{\text{ext}} dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = - \frac{2 * 8,31 * 298}{71} \ln \frac{10}{20} = 48,352 \text{ J}$$

$R=8,31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

C'est une valeur positive, le système reçoit ou absorbe du travail mis en jeu durant cette transformation.

**III-2-b.** Pour cette compression isotherme irréversible, la température du gaz  $Cl_2$  est constante=298K, à chaque instant  $P_{\text{externe}} = P_{\text{finale}} = P_2$

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_{V_1}^{V_2} P_2 dV = -P_2 (V_2 - V_1) = \frac{20 * 1,031 * 10^5 * 10^{-3}}{}$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = -20 \text{ atm} * 1,013 * 10^5 \text{ Pa} * (0,034 - 0,069) * 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$W_{1 \rightarrow 2} = 70,91 \text{ J}$$

\*\*\*\*\*

#### IV. Chaleur de l'iode $I_2$

En élevant la température de 273 K à 600 K, deux moles d'iode sous une atmosphère échange de l'énergie avec le milieu extérieur :

IV.1 Quelle est la forme de cette énergie ?

L'énergie échangée avec le milieu extérieur est une énergie thermique ( $T_1=273\text{K} \rightarrow T_2=600\text{K}$ )

IV.2 Quelle est le type du processus issu de cette transformation ?

C'est une transformation reçue par le système : transformation endothermique.

IV.3 Déterminer cette énergie en cal et en joule.

Données : Capacité calorifique molaire

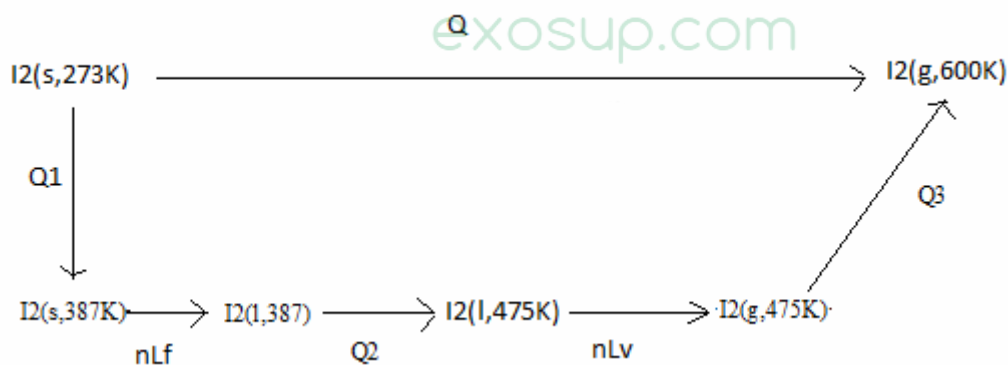
$C_n(I_2, \text{solide}) = 5,4 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ;  $C_n(I_2, \text{liquide}) = 19,5 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ;  $C_n(I_2, \text{gaz}) = 9,0 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Chaleur latente

$L_f = L(\text{fusion de } I_2, 387\text{K}) = 3,74 \text{ kcal.mol}^{-1}$  ;  $L_v = L(\text{vaporisation de } I_2, 475\text{K}) = 6,10 \text{ kcal.mol}^{-1}$

#### Réponse

Le schéma ci-dessous représente les étapes de la transformation de l'iode  $I_2$  de 273K à 600K :



D'après ce cycle nous avons:  $\sum Q_i = 0$  donc  $Q = Q_1 + nL_f + Q_2 + nL_v + Q_3$

$$Q_1 = \int_{273 \text{ K}}^{387 \text{ K}} n C_p(I_2, \text{solide}) dT = 1231,2 \text{ cal}$$

$$Q_2 = \int_{387\text{ K}}^{475\text{ K}} nC_p(I_2, \text{liquide}) dT = 3432\text{ cal}$$

$$Q_3 = \int_{475\text{ K}}^{600\text{ K}} nC_p(I_2, \text{gaz}) dT = 2250\text{ cal}$$

$$nL_f = 7480\text{ cal}$$

$$nL_v = 12200\text{ cal}$$

$$\text{Donc } Q = 26593,2\text{ cal} = 26,53932\text{ Kcal}$$

La chaleur échangée avec le milieu extérieur est bien reçue. Il s'agit bien d'une transformation ENDOTHERMIQUE.

\*\*\*\*\*